I.

ZUR UMLAGERUNG VON BROMDIAZONIUMCHLORIDEN IN CHLORDIAZONIUMBROMIDE.

II.

UEBER SOGEN. DIAZOGUANIDIN.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCEN FACULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 21. JULI 1899

VON

J. SEABURY SMYTHE B. Sc.

AUS

LIVERPOOL (ENGLAND).

ACAD.
UNIV. BAT.
BIBL.

WÜRZBURG.

BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

1899.

MEINEN

LIEBEN ELTERN

IN

DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. *A. Hantzsch* im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt,

Mit Freuden erfülle ich die angenehme Pflicht. meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. A. Hantzsch

für die bei Ausführung vorliegender Arbeit gewährte Unterstützung, sowie für das mir stets in so reichem Masse bezeugte Wohlwollen aufrichtig zu danken.

Zur Umlagerung von Bromdiazoniumchloriden in Chlordiazoniumbromide.

Allgemeiner Teil.

Die ersten Versuche über die Wanderung von Halogenatomen bei halogenisirten Diazoniumhaloiden wurden von *Hantzsch* in Gemeinschaft mit *Schleissing*, sodann ausführlicher mit *Jäger*[1]) ausgeführt.

Es wurde festgestellt, dass sich gewisse Brom-diazoniumchloride in Chlordiazoniumbromide umlagern, z. B.

$$\underset{\ddot{N}}{Br_3C_6H_2NCl} \longrightarrow \underset{\ddot{N}}{ClBr_2C_6H_2NBr}$$

dass also einerseits das am Diazonium-Stickstoff gebundene Chlor in den Benzolkern, andererseits das Brom aus dem Kern an den Diazoniumstickstoff wandert. Von dieser eigentümlichen Umlagerung und den Bedingungen, unter denen sie stattfindet war bisher im wesentlichen folgendes bekannt: Dass die Umlagerungstendenz wächst mit der Zahl der im Benzolring eingetretenen Bromatome, dass aber nur die in Ortho- und Para-Stellung, nicht aber die

[1]) Berl. Ber. XXX. 2337.

in Meta-Stellung befindlichen Bromatome gegen Chloratome ausgewechselt werden; ferner, dass die Umlagerung in aethylalkoholischer Lösung sehr rasch, in wässriger Lösung sehr langsam vor sich geht, sowie dass sie anscheinend durch Anwesenheit freier Salzsäure mässig, durch Steigerung der Temperatur aber sehr stark beschleunigt wird. Alle bisherigen Studien waren jedoch mehr qualitativer Art. Meine Aufgabe bestand nun darin, bei dieser eigentümlichen Atomwanderung den Einfluss der Stellung und Zahl der im Kern befindlichen Bromatome, den Einfluss der Temperatur, des Lösungsmittels und der Verdünnung, sowie der Vermehrung sowohl von Chlorionen, als auch von Wasserstoffionen auf die Atomwanderung möglichst quantitativ zu bestimmen.

Hierbei musste vor allem die Frage entschieden werden, ob diese Umlagerung ein monomolekularer oder ein bimolekularer Prozess sei, obgleich es bereits sehr wahrscheinlich war, dass sich die Umlagerung nur mit den undissociirten Molekülen und nicht mit den Jonen vollzieht. Dies liess sich daraus entnehmen, dass die Wanderung in alkoholischer Lösung viel rascher als in wässriger Lösung stattfindet, und dass sie bei starker Verdünnung der wässrigen Lösung anscheinend ganz aufhört. Denn dies lässt sich nur dadurch erklären, dass zwar die ionisirbaren, nicht aber die bereits ionisirten Chloratome wandern. Dennoch könnte der Process auch dann sowohl intramolekular, also zwischen einem einzigen undissociirten Salzmolekül, als auch intermolekular, d. i. zwischen zwei Salzmolekulen ver-

laufen; denn es wäre wohl denkbar, dass z. B. das ionisirbare Chloratom eines Moleküles mit dem im Kern befindlichen Bromatom eines zweiten Moleküles seinen Platz wechselte. Die Entscheidung dieser Frage habe ich durch Bestimmung der Umlagerungsgeschwindigkeit des Tribromdiazoniumchlorids in methylalkoholischer Lösung erbracht. Diese Werte ergaben eine genügend übereinstimmende Constante nach der bekannten Gleichung für einen Process erster Ordnung $k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x,}$ während nach der Gleichung für den Process zweiter Ordnung $k = \frac{1}{t} \frac{x}{x-a}$ keine Uebereinstimmung vorhanden war. Dies ergiebt zusammen mit der Thatsache der Reaktionshemmung in dissociirend wirkenden Lösungsmitteln den direkten Beweis dafür, dass die Reaktion wirklich gemäss der einfachsten Gleichung

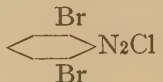
$$Br_3C_6H_2\ddot{N}Cl \longrightarrow ClBr_2C_6H_2\ddot{N}Br$$

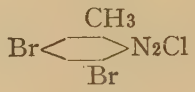
innerhalb eines einzigen undissociirten Moleküles stattfindet. So wird diese Reaktion in dem Masse verlangsamt, als in Folge zunehmender Dissociation das ionisirbare Halogen ionisirt und gemäss der Formel $Br_3C_6H_2\ddot{N}(H_2O)nCl$ als Anion vom Kation durch das dazwischen geschobene Wasser abgedrängt wird. Deshalb vollzieht sie sich in der stark dissociirten wässrigen Lösung langsam, in der wenig dissociirten alkoholischen Lösung aber sehr stark.

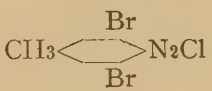
Die verschiedenen Umlagerungsversuche wurden mit den folgenden bromirten Diazoniumchloriden gemacht:

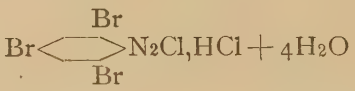
o-Monobrombenzoldiazoniumchlorid

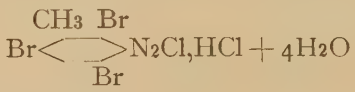
2,4-Dibrombenzoldiazoniumchlorid

2,6-Dibrombenzoldiazoniumchlorid 

Dibrom-o-toluoldiazoniumchlorid 

Dibrom-p-toluoldiazoniumchlorid 

2,4,6-Tribrombenzoldiazoniumchlorid 

Tribrom-m-toluoldiazoniumchlorid 

Pentabrombenzoldiazoniumchlorid.

Versuchsergebnisse.

I. Einfluss der Zahl der Substituenten,

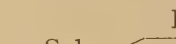
Dass das p-Bromdiazoniumchlorid gar nicht umlagerungsfähig ist, war bereits bekannt; aber auch meine Versuche mit o-Bromdiazoniumchlorid verliefen resultatlos, trotzdem wie unten gezeigt werden wird, bei Dibromsalzen die Ortho-Stellung der Umlagerung noch leichter zugänglich ist als die Para-Stellung. Das obige negative Resultat zeigt also mit Sicherheit, dass sich Monobromdiazoniumchloride überhaupt nicht in Monochlordiazoniumbromide umlagern können. Diese Reaktion tritt erst bei Dibrom-

salzen auf, natürlich nur bei solchen, die nicht Bromatome in der Meta-Stellung besitzen. Die quantitativen Versuche haben ergeben, dass sich alle vier oben angeführten Dibrombenzol- bezw. Dibromtoluoldiazoniumchloride langsamer umlagern als das 2,4,6-Tribrombenzol- bezw. Tribromtoluoldiazoniumchlorid, sodass die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Zahl der Bromatome in der That sehr rasch zunimmt. Aber auch innerhalb der Dibromsalze einerseits, und der Tribromsalze andererseits bestehen Unterschiede. Die Dibrombenzoldiazoniumchloride lagern sich rascher um als die Dibromtoluoldiazoniumchloride, ebenso das Tribrombenzoldiazoniumchlorid rascher als das Tribromtoluoldiazoniumchlorid. Danach wird die Umlagerungsgeschwindigkeit durch Anwesenheit einer Methylgruppe verlangsamt, und zwar nicht nur in Ortho- und Para-Stellung, sondern, was bemerkenswert ist, auch in Meta-Stellung zum Diazoniumstickstoff.

2. Einfluss der Stellung der Bromatome.

Durch genauen Vergleich von 2,4-Dibrombenzoldiazoniumchlorid mit 2,6-Dibrombenzoldiazoniumchlorid, und von 2,4-Dibrom-p-toluoldiazoniumchlorid mit 2,6-Dibrom-o-toluoldiazoniumchlorid wurde die durch qualitative Versuche angedeutete Vermutung sicher bestätigt, dass die Umlagerung in Ortho-Stellung zum Diazoniumstickstoff erheblich rascher vor sich geht als in der Para-Stellung. So wurde z. B. unter gleichen Bedingungen, nach gleicher

Zeit umgelagert vom Salze rund 6%,

vom Salze  rund 21%; das Diorthobrom-

diazoniumchlorid hatte also mehr als dreimal soviel Chlorbromdiazoniumbromid gebildet, als das isomere Orthopara-Salz.

Der Einfluss der Temperatur ist sehr bedeutend: so wurde z. B. vom Tribrombenzoldiazoniumchlorid $Br_3C_5H_2N_2Cl,HCl$ nach demselben Zeitintervall und unter gleichen Bedingungen der Verdünnung und des Lösungsmittels, bei 0° rund 14%, bei 4° dagegen 23,4%, und bei 8° rund 33% umgewandelt.

Einfluss des Lösungsmittels.

Wie schon bekannt war, wirkt Wasser am meisten hemmend; hierauf folgt nach meinen Versuchen Methylalkohol, dann Eisessig, endlich Aethylalkohol, in welchem sich also die Umlagerung am schnellsten vollzieht. Die Umlagerungsgeschwindigkeit ist also annähernd umgekehrt proportional der dissociirenden Kraft des Lösungsmittels. So sind alle im festen Zustand und in alkoholischer Lösung sehr rasch in Bromide übergehenden Chloride in wässriger Lösung sehr stabil; überhaupt konnte nur mit dem am geschwindesten sich umlagernden Tribromdiazoniumchlorid die Atomwanderung in wässriger Lösung constatirt und verfolgt werden.

Der Einfluss der verschiedenen Lösungsmittel geht aus folgendem Vergleiche hervor: Tribromdiazoniumchlorid lagert sich bei 0° in wässriger

Lösung auch nach einer Stunde gar nicht um. In Methylalkohol dagegen war nach demselben Zeitintervall 11,4% des Salzes umgewandelt, und in Aethylalkohol lagerte sich das Salz so rasch um, dass die Geschwindigkeit der Reaktion überhaupt nicht verfolgt werden konnte, weil sofort und annähernd quantitativ, das gelbe, in Alkohol kaum lösliche Bromid gebildet wurde.

Einfluss der Verdünnung.

Die Atomwanderung nimmt mit zunehmender Verdünnung ab, und zwar, wie für Tribromdiazoniumchlorid in methylalkoholischer Lösung im speziellen Teil gezeigt wird, annähernd proportional der Zunahme der Verdünnung. Dies wird, wie schon oben erwähnt, dadurch erklärt, dass das ionisirbare Halogen wirklich ionisirt und durch das dazwischen geschobene Wasser bezw. Methylalkohol als Anion vom Kation und damit vom Brom abgedrängt wird. Bei genügend grosser Verdünnung würde also, wenigstens in dissociirend wirkenden Lösungsmitteln, die Umlagerung überhaupt aufhören.

Einfluss der Vermehrung der Halogen- und Wasserstoff-Jonen.

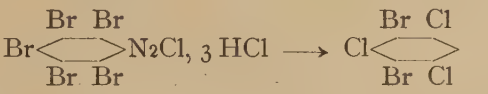
Wie durch Versuche mit wässrigen Mischungen von Tribromdiazoniumchlorid mit Salzsäure einerseits und von Tribromdiazoniumchlorid mit Bariumchlorid andrerseits ermittelt wurde, wächst in beiden Fällen die Umlagerungsgeschwindigkeit, was ja zu erwarten war. Hervorzuheben ist aber, dass die Geschwindigkeit im ersteren Falle noch rascher wächst

als im letzteren. Da in beiden Systemen die gleiche Anzahl von Chlorionen anwesend war, konnte dieser Unterschied nur durch den Einfluss der im ersten System vermehrten Wasserstoffionen hervorgerufen worden sein. Die Atomwanderung wird also nicht nur durch Vermehrung der Zahl der Halogenionen beschleunigt, sondern noch stärker durch Einführung von Wasserstoffionen in die Lösung. Die beschleunigende Wirkung der Wasserstoffionen zeigt isch auch in Folgendem:

Saures Tribromdiazoniumchlorid $Br_3C_6H_2N_2Cl,HCl$ lagert sich unter gleichen Bedingungen viel rascher um, als bei Anwesenheit von einem Molekül Natriumacetat; trotz gleichbleibender Zahl der Chlorionen ist also die Geschwindigkeit durch den Rückgang der Wasserstoffionen (Verwandlung von stark dissociirter Salzsäure in schwach dissociirte Essigsäure) erheblich geringer geworden.

Analog den Tribromdiazoniumchloriden sollten auch noch höher bromirte Diazoniumchloride dargestellt und auf ihre Umlagerung untersucht werden. Hierzu schien sich als Ausgangsmaterial das Pentrabromanilin zu eignen; doch liessen sich die betreffenden Versuche, wegen der Schwierigkeit, dasselbe in reine Pentabromdiazoniumsalze zu verwandeln, nur teilweise durchführen. Die durch die Schwerlöslichkeit des Pentabromanilins auch in concentrirten Säuren sehr mühsame Diazotirung ergab das Chlorid nur in annähernd reinem Zustande. Das Sulfat und das Nitrat liessen sich nur in kleinen Mengen herstellen; am leichtesten liess sich noch

ein Perbromid $C_6Br_5N_2Br_3$ isolieren. Doch konnte wenigstens aus dem nicht isolirten, aber in Lösung vorhandenen Chlorid durch überschüssige Salzsäure und Kochen mit Alkohol ein Trichlordibrombenzol erhalten werden, wodurch also die Atomwanderung wenigstens hier festgestellt ist. Dadurch, dass nicht Pentachlorbenzol als Endprodukt entsteht, ist auch wieder constatiert, dass nur die in Ortho- und Para-Stellung zum Diazoniumstickstoff befindlichen Bromatome ausgetauscht werden, während die der Meta-Stellung unbeweglich bleiben.



Ein genaueres Studium der Umlagerung, des Einflusses des Lösungsmittels u. s. w. war aus den oben angegebenen Gründen hier nicht möglich. Mit Alkohol liefern die Pentabromdiazoniumsalze sehr leicht Pentabrombenzol, dessen Schmelzpunkt zwar überall zu 255° bezw. 260° angegeben ist, thatsächlich aber bei 158° liegt. Vielleicht ist dieser geradezu unerklärliche Irrtum auf einen Druckfehler (260° bezw. 255° statt 160° bezw. 155°) zurückzuführen.

Experimentelles.

Bei allen Versuchen wurden die zuvor auf Reinheit sorgfältig geprüften bromirten Diazoniumchloride in dem betreffenden Lösungsmittel bei einer bestimmten Temperatur aufgelöst, und die Lösung in einem Thermostat auf dieser Temperatur constant gehalten. Nach dem Verlauf bestimmter Zeiten wurden gemessene Volumina herauspipettirt und sofort in eine Silbernitratlösung einfliessen lassen. Das Verhältniss zwischen Chlor und Brom in dem ausgefallenen Halogensilber wurde durch Glühen der getrockneten Fällung im Chlorstrom ermittelt.

Versuche über den Einfluss der Zahl der Halogene.

Monobromdiazoniumsalze.

Wie schon im allgemeinen Teil erwähnt worden ist, findet nach *Hantzsch* und *Jäger* bei dem p-Monobromdiazoniumchlorid keine Umwandlung statt; aber auch das o-Monobromdiazoniumchlorid ist, trotzdem nach später folgenden Versuchen das Chloratom am leichtesten in die Ortho-Stellung einwandert, selbst in aethylalkoholischer Lösung bei Anwesenheit überschüssiger Salzsäure völlig stabil.

Drittelsaures o-Bromdiazoniumchlorid

$3\,BrC_6H_4N_2Cl + HCl$

wird ähnlich wie das p-Bromsalz gewonnen, nämlich durch Diazotirung von o-Bromanilin in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von etwas überschüssiger Salzsäure mit geringem Überschuss von Amylnitrit. Das ausgefällte Halogensilber war, selbst wenn es aus der aethylalkoholischer Lösung des Salzes erst nach längerem Stehen erhalten worden war, beim Glühen im Chlorstrom stets gewichtsconstant, bestand also aus reinem Chlorsilber, so dass damit erwiesen ist: Monobromdiazoniumchloride wandeln sich nicht in Monochlordiazoniumbromide um.

Versuche über die Umlagerung von Dibromdiazoniumchloriden wurden zuerst mit dem neutralen 2,4-Dibrombenzoldiazoniumchlorid angestellt, da dieses Salz bedeutend beständiger ist als das 2,6-Dibromdiazoniumchlorid. 2,4-Dibromanilin wurde in Alkohol gelöst, Salzsäuregas im Überschuss eingeleitet und mit Amylnitrit in geringem Überschuss bei ungefähr $+5^0$ diazotirt. Aus Alkohol schied sich das 2-4-Dibromdiazoniumchlorid durch Fällen mit Äther in schönen, farblosen Nadeln aus, die nach gutem Auswaschen mit Äther, oder schon nach viertelstündigem Stehen über Kali neutral reagiren.

Aus wässriger Lösung dieses Salzes wurde auch nach beliebig langer Zeit stets reines Chlorsilber ausgefällt, selbst bis zur Temperatur von etwa $+15^0$, bei der sich das Salz bereits etwas zu zersetzen begann.

In methylalkoholischer Lösung tritt jedoch die Atomwanderung, wenn auch langsam, ein.

0,9328 g 2,4-Dibromdiazoniumchlorid wurden bei 20° in 50 ccm Methylalkohol, also zu $v = 16$ gelöst. Nach einer Stunde ergab die Halogenbestimmung:

0,2039 g Halogensilber verlor durch Glühen im Chlorstrom 0,0030 g und bestand danach aus AgCl 93,8%: AgBr 6,2%.

Es waren also rund 6% des 2,4-Dibromdiazoniumchlorids in Chlorbromdiazoniumbromid verwandelt worden.

Tribromdiazoniumchlorid musste notwendigerweise als einfachsaures Salz

$$C_6H_2Br_3.N_2.Cl,HCl + 4H_2O$$

angewendet werden, da das neutrale Salz nicht in fester Form zu erhalten ist. Auch dieses zur Atomwanderung geneigteste Salz ist in wässriger Lösung relativ sehr haltbar; bei 0° geht die Umlagerung in einer Verdünnung $v = 32$ gar nicht vor sich; bei 20° und nach einstündigem Stehen enthielt das ausgefällte Halogen ungefähr 5% Bromsilber. In methylalkoholischer Lösung geht dagegen die Halogenwanderung soviel rascher vor sich, dass bei 0° und $v = 32$ das ausgefällte Halogensilber nach einer Stunde 11% Bromsilber enthielt:

0,1001 g Halogensilber verlor durch Glühen im Chlorstrom 0,0027 g und bestand danach aus AgCl 88,6%: AgBr 11,4%.

In aethylalkoholischer Lösung vollzieht sich der Prozess nicht nur bei 0°, sondern sogar unter 0° so rasch, dass unter allen Umständen aus der alko-

holischen Lösung des weissen Chlorids selbst durch sofortiges Fällen mit Aether fast nur Diazoniumbromide gefällt wurden; denn das aus der wässrigen Lösung dieser gelben Salze durch Silbernitrat erhaltene Halogensilber war im wesentlichen Bromsilber:

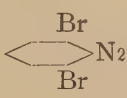
0,2094 g Halogensilber verlor durch Glühen im Chlorstrom 0,0518 g und bestand danach 95 % AgBr und 5 % AgCl.

Es zeigt sich also: Monobromsalze lagern sich gar nicht um; Dibromsalze lagern sich in wässriger Lösung nicht, in methylalkoholischer langsam, in aethylalkoholischer Lösung ziemlich rasch um; das Tribromsalz zeigt bereits in wässriger Lösung die beginnende Umlagerung, die sich in methylalkoholischer Lösung schnell, in aethylalkoholischer Lösung rapid vollzieht.

Versuche über den Einfluss der Stellung der Halogene.

Um den Einfluss bezw. den Unterschied der Ortho- und Para-Stellung zu ermitteln, wurden erstens 2,4- und 2,6-Dibromdiazoniumchlorid, zweitens auch 2,4-Dibromortho- und 2,6-Dibromparatoluoldiazoniumchlorid unter gleichen Bedingungen verglichen.

2,6-Dibromdiazoniumchlorid



Dieses bisher noch nicht beschriebene Salz lagert sich viel rascher um als das isomere 2,4-Dibromdiazoniumsalz. Deshalb ist es mir anfangs nicht gelungen, das Salz ganz frei von Bromid zu bekommen. Es liess sich endlich nach folgender Vorschrift herstellen:

2,6-Dibromanilin (aus Dibromsulfanilsäure) wurde in Eisessig gelöst, Salzsäuregas in geringem Ueberschuss eingeleitet, die Lösung bis zur eben beginnenden Erstarrung des Eisessigs abgekühlt, dann Amylnitrit hinzugefügt und das Diazoniumchlorid mit gut gekühltem Aether ausgefällt. Das Salz schied sich in schönen Nadeln aus, die bei gutem Auswaschen mit Aether neutral reagirten. Seine rein weisse Farbe bürgt für Abwesenheit eines (gelben) Bromids.

Titration des ionisirbaren Chlors:

1. 0,1074 g Diazoniumsalz brauchten 3,55 ccm $^1/_{10}$ norm. Silbernitratlösung, entsprechend 11,71 % Cl.

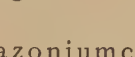
2. 0,1877 g Diazoniumsalz brauchten 6,20 ccm $^1/_{10}$ norm. Silbernitratlösung, entsprechend 11,72 % Cl.

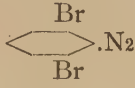
Für $C_6H_3Br_2N_2Cl$ ber. Cl = 11,89 %
gef. Cl = 11,71; 11,72 %.

In festem Zustand lagert sich das Salz ziemlich rasch um; das ursprünglich weisse Salz war schon nach drei Stunden im Exsiccator gelb gefärbt, also partiell in ein durch die gelbe Farbe characterisirtes Bromid verwandelt, während dagegen das isomere 2,4-Dibromdiazoniumchlorid ungefähr drei Tage lang im Exsiccator unverändert aufbewahrt werden konnte.

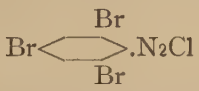
Zur Umlagerung in Lösung wurde als Lösungsmittel reiner Methylalkohol angewandt, da das 2,6-Salz in absolutem Aethylalkohol schwer löslich ist. 0,9328 g wurde in 50 ccm Methylalkohol bei 20° gelöst. Diese Lösung von der Verdünnung $v = 16$ ergab nach einer Stunde in dem ausgefällten Halogensilber 21,4 % Bromsilber:

0,2176 g Halogensilber verlor durch Glühen im Chlorstrom 0,0109 g; es bestand danach aus 21,4 % AgBr und 78,6 % AgCl.

2,4-Dibromdiazoniumchlorid  ergab nach dem oben bereits mitgeteilten Versuch unter denselben Bedingungen nur 6,2 % Bromsilber. Im 2,6-Dibromdiazoniumchlorid sind die beiden Bromatome in Ortho-Stellung zum Stickstoff:

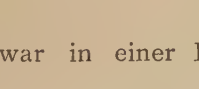


Im 2,4-Salz befindet sich nur ein Bromatom in Ortho-Stellung, das zweite aber in der Para-Stellung



Beim Diorthosubstitutionsprodukt ist also unter gleichen Bedingungen mehr als dreimal soviel Brom aus dem Kern ausgewandert als bei dem Ortho-para-Salz; die Stellung der Bromatome übt also einen sehr grossen Einfluss auf die Umlagerungsgeschwindigkeit aus, und zwar in dem Sinne, dass die Ortho-Stellung der Atomwanderung günstiger ist, als die Para-Stellung.

Dasselbe Resultat ergiebt sich aus vergleichenden Versuchen mit den neutralen Dibromortho- und Dibrompara-toluoldiazoniumchloriden.

2,4 Dibromorthotoluoldiazoniumchlorid  war in einer Lösung von 0,7513 g des Salzes in 50 ccm Aethylalkohol, also in der

Verdünnung ν_{20} bei 15^0 nach zwei Stunden zu etwa 29 % umgewandelt worden; denn

0,1278 g Halogensilber verlor durch Glühen im Chlorstrom 0,0088 g, bestand danach aus 29,1 % AgBr und 70,9 % AgCl.

Das isomere 2,6-Dibrom-paratoluoldiazoniumchlorid $CH_3<\begin{matrix}Br\\ \\ Br\end{matrix}>N_2Cl$ ergab unter gleichen Bedingungen 37,5 % Umlagerungsprodukt; denn

0,1308 g Halogensilber verlor durch Glühen im Chlorstrom 0,0108 g, bestand danach aus 37,5 % AgBr und 62,5 % AgCl.

Auch hier zeigt also von den beiden structurisomeren Salzen dasjenige, welches beide Bromatome in Ortho-Stellung besitzt, die grössere Umlagerungstendenz, obgleich die Unterschiede hier nicht so bedeutend sind als bei den Dibrombenzoldiazoniumsalzen. Ferner ergiebt sich aus einem Vergleich zwischen den Dibrombenzolsalzen und den Dibromtoluolsalzen, dass die Anwesenheit einer Methylgruppe im Kern die Umlagerungsgeschwindigkeit verzögert.

Ueber den Einfluss der Lösungsmittel — Wasser, Methylalkohol, Aethylalkohol und Eisessig — wurden die ersten Versuche hauptsächlich an dem besonders leicht rein zu erhaltenen neutralen Dibrom-p-toluoldiazoniumchlorid angestellt, zuerst in wässriger Lösung bei 25^0 und bei ν_{20}. Diese anfangs neutrale Lösung reagirte aber bald sauer, ein Zeichen, dass Zersetzung stattgefunden hatte.

0,2314 g des nach einer Stunde ausgefällten Halogensilbers verlor durch Glühen im Chlorstrom nur 0,0001 g, bestand also aus fast reinem Chlorsilber.

Bei 50° erwies sich auf dieselbe Weise, dass eine Umwandlung stattgefunden hatte, doch wurde hierbei das Salz bereits stark zersetzt.

0,1080 g des nach einer Viertelstunde ausgefällten Halogensilbers verlor durch Glühen im Chlorstrom 0,0032 g, enthielt also 12,2 % AgBr.

Auch in methylalkoholischer Lösung bei 15° und v_{20} ging die Atomwanderung noch sehr langsam vor sich. Selbst nach einigen Stunden enthielt das ausgefällte Halogensilber nur Spuren von Bromsilber während gleichzeitig das Salz teilweise zersetzt war. Dagegen waren in einer aethylalkoholischer Lösung von der Verdünnung v_{20} bei 15° nach zwei Stunden bereits 37,5 % des Salzes umgelagert.

Diese Zahlen erweisen den ausserordentlich günstigen Einfluss des Aethylalkohols auf die Atomwanderung, namentlich auch gegenüber dem hier kaum wirksamen Methylalkohol.

Da aber die Atomwanderung bei diesem Salz doch noch verhältnissmässig langsam vor sich geht, wurden weitere Versuche über den Einfluss des Lösungsmittels auf die Umlagerung am Tribromdiazoniumchlorid angestellt. Für die ersten Versuche wurde das einfach saure Salz $Br_3C_6H_2N_2Cl,HCl + 4\,H_2O$ angewandt. Hierbei sei zunächst die bisherige Vorschrift zur Darstellung dieses sehr unbeständigen Salzes etwas verbessert.

Höchstens 1 g Tribromanilin wird in absolutem Aether gelöst, Salzsäuregas im geringen Ueberschuss eingeleitet und nach Kühlung auf 0^0, Amylnitrit ebenfalls in geringem Ueberschuss hinzugefügt; dann schüttelt man so lange bei 0^0, bis eine Probe des Salzes in Wasser klar löslich ist. Ueber 0^0 konnte hierbei reines Tribrombenzoldiazoniumchlorid nicht erhalten werden, obgleich *Jäger* in seiner Vorschrift eine Temperatur von 5^0 angiebt; doch versagte meine Methode bei 0^0 nie und ergab stets ein rein weisses, nie durch gelbes, bereits umgelagertes Bromid verunreinigtes Salz.

Tribromdiazoniumchlorid in wässriger Lösung.

So rasch sich das feste Chlorid in das gelbe Bromid schon bei gewöhnlicher Temperatur umlagert, so beständig ist es in wässriger Lösung. In derselben fand bei 25^0 und sogar bei 50^0 nur eine geringe Umwandlung statt.

Bei den folgenden Versuchen wurde immer dieselbe Concentration ($^1/_{32}$ normal) angewandt.

Bei 50^0 verloren 0,0576 g des nach einer Stunde ausgefällten Halogensilbers durch Glühen im Chlorstrom nur 0,0002 g, es war also nur etwa 1% des Salzes umgewandelt. Bei 70^0 ging die Umlagerung bedeutend rascher vor sich, so dass nach einer Stunde etwa 42% umgewandert waren.

0,0750 g des mit Alkohol und Aether ausgewaschenen Halogensilbers verloren beim Glühen im Chlorstrom 0,0073 g, bestanden also aus 42,2% AgBr und 57,8% AgCl. Doch war die Umwandlung bereits mit sehr viel Zersetzung des Diazoniumsalzes verbunden. Endlich wurde die Atomwanderung bei

100° untersucht. Hierbei wurde, wegen der Schwierigkeit der Darstellung von reinem, festen, einfachsauren Tribromdiazoniumchlorid, das Salz auf einem Umweg in Lösung erhalten. Es wurde nämlich das saure Diazoniumsulfat durch Diazotirung von Tribromanilinsulfat in alkoholischer Lösung bei etwa + 10° mit Amylnitrit dargestellt, eine abgewogene Menge dieses Salzes in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Chlorbarium versetzt. Auf diese Weise erhielt man eine Lösung des reinen sauren Tribromdiazoniumchlorids, welche dann in siedendes Wasser getaucht, nach bestimmten Zeiten rasch abgekühlt, vom Bariumsulfat abfiltrirt und nunmehr in obiger Weise analysirt wurde.

In einer so behandelten 1/32 norm. Lösung wurden gefunden nach 15 Minuten: 52 % Bromsilber; doch war die Lösung schon braun gefärbt und enthielt durch Zersetzung des Diazoniumchlorids gebildete Chlorbrombenzole.

Alle diese Versuche zeigen, dass die Atomwanderung beim Tribromsalz allerdings auch in wässriger Lösung erfolgt, dass aber eine wässrige Lösung für die Atomwanderung sehr ungünstig ist, weil die Temperatur für die Umlagerung stets so hoch liegt, dass sich das Salz gleichzeitig schon zersetzt.

In methylalkoholischer Lösung ging dagegen die Umlagerung des Tribromdiazoniumchlorids bei gewöhnlicher Temperatur verhältnissmässig rasch vor sich, und zwar ohne gleichzeitige Zersetzung. Da diese Versuchsreihen später bei der Ermittelung der Geschwindigkeitsconstanten

ausführlicher behandelt werden sollen, seien an dieser Stelle nur einige Einzelversuche herausgegriffen.

0,7596 g Tribromdiazoniumchlorid wurden in 50 ccm Methylalkohol, also zu einer Lösung von Verdünnung $v = 32$, gelöst. Nach einer Stunde waren bei 0^0 11,4 % des Salzes umgewandelt, dagegen bei $+ 10^0$ nach derselben Zeit schon 45,7 % umgewandelt. Die Abwesenheit von secundären Zersetzungsprodukten in der alkoholischen Lösung wurde dadurch nachgewiesen, dass diese durch Zusatz von Wasser klar blieb, also kein Halogenbenzol abschied.

Tribromdiazoniumchlorid in aethylalkoholischer Lösung.

Das Salz löst sich ziemlich schwer in Aethyl-Alkohol, wahrscheinlich weil es hierbei oberflächlich in das schwer lösliche Bromid umgewandelt wird. Es liess sich deshalb nur eine $^1/_{128}$ norm. Lösung herstellen. Die Umwandlung findet äusserst rasch statt; die bei $+ 5^0$ hergestellte Lösung von $v = 128$ enthielt nach zwei Stunden nur noch 5 % unverwandeltes Chlorid, war also zu 95 % in Bromid verwandelt.

0,3798 g des Salzes wurden in 100 ccm Aethyl-Alkohol bei $+ 5^0$ gelöst; nach zwei Stunden ergab die Halogenbestimmung:

0,2910 g Halogensilber verlor durch Glühen im Chlorstrom 0,0660 g; bestand danach aus 95,5 % AgBr und 4,5 % AgCl.

Zur Verlangsamung der Reaktion wurde ein weiterer Versuch in wässrig-alkoholischer Lösung angestellt. 0,3798 g Tribromsalz wurden bei $+5^0$ in 10 ccm Wasser gelöst, und dann mit 90 ccm Aethylalkohol bei 5^0 versetzt, wodurch wieder eine $^1/_{128}$ norm. Lösung, aber in 90%igem Alkohol entstand. Die Zeit wurde von dem Augenblicke des Alkoholzusatzes an gerechnet. Die Atomwanderung wurde durch das Wasser sehr verlangsamt. Erst nach 40 Stunden waren bei $+5^0$ rund 90% des Salzes umgewandelt.

0,1020 g Halogensilber verlor durch Glühen im Chlorstrom 0,2016 g, bestand danach aus 89,4% AgBr und 10,6% AgCl.

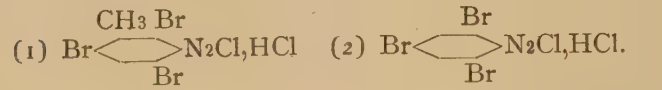
Die relativ kleine Wassermenge hatte also die Umlagerung so sehr gehemmt, dass nach 20mal längerer Zeit noch immer mehr Chlorid in der Lösung vorhanden war, als in der absolut alkoholischen Lösung.

Mit Eisessig als Lösungsmittel konnten deshalb keine Versuche gemacht werden, weil sich das Tribromsalz in ihm sehr wenig löste.

Einfluss des Methyls.

Schon aus den oben beschriebenen Versuchen mit Dibrombenzol- und Dibromtoluoldiazoniumchloriden ging hervor, dass die Anwesenheit einer Methylgruppe im Benzolkern hemmend auf die Umlagerung wirkt, dass also die Atomwanderung bei den Toluolsalzen langsamer vor sich ging als bei den entsprechenden Benzolsalzen. Um dies

auch bei Tribromsalzen festzustellen, wurde Tribrom-meta-toluoldiazoniumchlorid (1) verglichen mit Tribrombenzoldiazoniumchlorid (2):



Tribrom-m-toluoldiazoniumchlorid lässt sich, ähnlich dem Tribrombenzolsalz, nur schwer rein herstellen. Tribrom-m-toluidin wurde in Aether gelöst, Salzsäuregas in kleinem Üeberschuss eingeleitet, die Flüssigkeit auf 0^0 abgekühlt, Amylnitrit hinzugefügt und so lange bei 0^0 geschüttelt, bis eine Probe in Wasser klar löslich war. Das rasch mit Aether gewaschene Salz wurde durch Streichen auf Thonplatten getrocknet, gewogen bis eben Gewichtskonstanz eingetreten war und analysirt. Es erwies sich auch als ein saures Chlorid von der Formel $CH_3C_6HBr_3N_2Cl,HCl + 4H_2O$, also von analoger Zusammensetzung wie das Salz aus Tribromanilin.

0,1807 g des Salzes brauchten 7,30 ccm $^1/_{16}$ norm. Silbernitratlösung; entsprechend 14,33 % Cl. Ber. für $Br_3C_7H_4N_2Cl,HCl + 4H_2O$ = 14,20 % Cl.

Das Salz war anfangs rein weiss gefärbt, also reines Chlorid, liess aber den Beginn der Atomwanderung schon nach sehr kurzer Zeit wahrnehmen, denn es wurde immer intensiver gelb. Doch ging diese Atomwanderung schon im festen Zustande bedeutend langsamer vor sich als bei dem Tribrombenzolsalz.

Zu Umlagerungsversuchen in wässriger Lösung stellte ich auch hier, anstatt des schwer rein

zu erhaltenen Chlorids, aus dem durch Diazotirung von Tribrom-m-toluidinsulfat in alkoholischer Lösung erhaltenen Sulfat durch Zusatz von Chlorbarium eine wässrige Lösung des sauren Diazoniumchlorids von bestimmten Gehalt dar. In wässriger Lösung ist das Tribrom - m - toluoldiazoniumchlorid noch haltbarer als das Tribrombenzolsalz. Die 1/32 norm. Lösung wurde im siedenden Wasserbade (also etwas unter 100°) 1/4 Stunde lang erhitzt.

0,2600 g des ausgefällten Halogensilbers verlor durch Glühen im Chlorstrom 0,0157 g, bestand danach aus 25,5 % AgBr und 74,5 % AgCl.

Es waren also beim Tribromtoluolsalz 25,5 % Chlor in den Kern gewandert. Die Atomwanderung geht demnach viel langsamer vor sich als bei dem Tribrombenzolsalz, bei welchem unter gleichen Bedingungen 52 % Chlor in den Kern gewandert waren.

Tribrombenzoldiazoniumchlorid in methylalkoholischer Lösung zeigt nach den obigen Versuchen im Gegensatz zur kaum umlagernd wirkenden wässrigen und zur rapid wirkenden aethylalkoholischen Lösung, eine mittlere, dem genaueren Studium besonders günstige Umlagerungsgeschwindigkeit. Deshalb wurde der Einfluss der Temperatur und Verdünnung, sowie die Ermittelung der Constanten der Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Systeme untersucht. Als constante Versuchsflüssigkeit diente eine 1/32 norm. Lösung des Tribromchlorids in absolutem Methylalkohol. Das ursprüngliche Salz wurde stets

auf Gehalt an Bromid untersucht, und die nur in einem Falle vorhandene kleine Menge (0,4 % Bromid) von vornherein in Abzug gebracht. Dann wurden nach bestimmten Zeiten, bestimmte Volumina herausgenommen, und in bekannter Weise das Verhältnis der Chlorionen zu dem der Bromionen bestimmt.

Einfluss der Temperatur.

1. Versuchsreihe, bei 0°.

Das ausgefällte Halogensilber bestand nach

1	Stunde	aus	11,4 %	AgBr	und	88,6 %	AgCl	
3	Stunden	„	28,2 „	„	„	71,8 „	„	
5	„	„	43,6 „	„	„	56,4 „	„	

2. Versuchsreihe, bei 4°.

Das ausgefällte Halogensilber bestand nach

1	Stunde	aus	23,4 %	AgBr	und	76,6 %	AgCl.	

3. Versuchsreihe, bei 8°.

Das ausgefällte Halogensilber bestand nach

1/2	Stunde	aus	22,3 %	AgBr	und	77,7 %	AgCl	
1	„	„	32,7 „	„	„	67,3 „	„	
1 1/2	„	„	41,4 „	„	„	58,6 „	„	
18	Stunden	„	88,0 „	„	„	12,0 „	„	

4. Versuchsreihe, bei 10°.

Das ausgefällte Halogensilber bestand nach

1/2	Stunde	aus	34,5 %	AgBr	und	65,5 %	AgCl	
1	„	„	45,7 „	„	„	54,3 „	„	
4	Stunden	„	87,8 „	„	„	12,2 “	„	

Man sieht also beispielsweise: Unter gleichen Bedingungen sind nach einer Stunde bei 0°, 11,4 %

des Salzes umgelagert; bei 4^0 mehr als die doppelte Menge 23 %, bei 8^0 rund die dreifache 33 %, und bei 10^0 rund die vierfache Menge 46 %. Ebenso sind bei 8^0 nach 18 Stunden 88 %, bei 10^0 aber schon nach 4 Stunden etwa dieselbe Menge des Salzes umgelagert worden. Wesentlich höher als 10^0 konnte die Temperatur nicht gesteigert werden, weil alsdann bereits eine erhebliche Zersetzung des Diazoniumsalzes in Halogenbenzol aufzutreten begann.

Der Einfluss der Verdünnung wurde ebenfalls am Tribromdiazoniumchlorid in methylalkoholischer Lösung und zwar bei 0^0 in $^1/_{32}$, $^1/_{64}$, und $^1/_{128}$ norm. Lösungen untersucht.

1. Versuchsreihe, bei $v = 32$.

Das ausgefällte Halogensilber bestand nach

1	Stunde	aus	11,4 %	AgBr	und	88,6 %	AgCl
3	Stunden	„	28,2 „	„	„	71,8 „	„
5	„	„	43,6 „	„	„	56,4 „	„

2. Versuchsreihe, bei $v = 64$.

Das ausgefällte Halogensilber bestand nach

1	Stunde	aus	6,4 %	AgBr	und	93,6 %	AgCl
2	Stunden	„	10,4 „	„	„	89,6 „	„
4	„	„	16,7 „	„	„	83,3 „	„
5	„	„	21,7 „	„	„	78,3 „	„

3. Versuchreihe, bei $v = 128$.

Das ausgefällte Halogensilber bestand nach

1	Stunde	aus	3,2 %	AgBr	und	96,8 %	AgCl
5	Stunden	„	12,2 „	„	„	87,8 „	„

Tabelle.

Zeit	V 32	V 64	V 128
in Stunden	Procente des gebildeten Bromids		
1	11,4	6,4	3,2
2	19,4	10,4	—
3	28,2	—	—
4	—	16,7	—
5	43,7	21,6	12,2.

Der Einfluss der Zahl der Chlorionen auf die Umlagerung wurde an demselben Salze, aber in wässriger Lösung studirt, da die Zahl der Chlorionen am einfachsten durch Zusatz wässriger Lösungen von Chloriden zu vermehren war. Für jeden Versuch wurde eine $^1/_{32}$ norm. Lösung aus dem Diazoniumsulfat durch Umsetzen mit Chlorbarium, wie schon oben beschrieben worden ist, dargestellt. Die Versuche wurden bei 100° ausgeführt, und das nach einer $^1/_4$ Stunde ausgefällte Halogensilber analysirt.

Beim ersten Versuch wurden 0,6859 g Sulfat in 50 ccm Wasser gelöst und mit 0,3812 g = 1 Mol. Chlorbarium umgesetzt. 0,3065 g des ausgefällten Halogensilbers verlor durch Glühen im Chlorstrom 0,0280 g, entsprechend 52,2 % AgBr und 47,8 % AgCl. Es waren also im System $Br_3C_6H_3N_2Cl,HCl$, in dem auf 1 Diazoniumion 2 Chlorionen kommen, 52 % Chlor in den Kern gewandert.

Beim zweiten Versuch wurden 0,6859 g Diazosulfat mit 1,1436 g = 3 Mol. Chlorbarium versetzt, also eine Lösung von $(C_6H_2Br_3N_2Cl,HCl + 2BaCl_2)$ erhalten. Nach Glühen im Chlorstrom und Abziehen des überschüssigen aus dem Bariumchlorid stam-

menden Chlors wurde gefunden, dass im System ($C_6H_2Br_3N_2Cl,HCl + 2BaCl_2$), in dem also auf 1 Diazoniumion 6 Chlorionen kommen, 56 % Chlor in den Kern gewandert waren. Ein Ueberschuss von Chlorionen wirkte also etwas beschleunigend auf die Atomwanderung, jedoch so unerheblich, dass der Mehrbetrag von rund 4 % vielleicht auch durch den etwas grösseren Dissociationsrückgang veranlasst sein könnte, den das Diazoniumchlorid durch das Bariumchlorid erfahren haben wird.

Der Einfluss der Wasserstoffionen wurde durch die folgenden beiden Versuche ermittelt. 0,6859 g Diazosulfat wurde zuerst mit 0,3812 g Bariumchlorid (= 1 Mol.) und dann mit soviel Salzsäure versetzt, dass auf 1 Mol. Diazoniumchlorid 4 Moleküle HCl, also auf 1 Diazoniumion 5 Chlorionen und 4 Wasserstoffionen in der Lösung vorhanden waren.

Nach Glühen im Chlorstrom und Abziehen des überschüssigen Chlors wurde gefunden, dass 62 % Chlor in den Kern gewandert waren. Dieser Versuch zeigt also, dass die Wasserstoffionen stärker beschleunigend auf die Umlagerung wirken, als die Halogenionen.

Beim folgenden Versuch wurde umgekehrt die Zahl der Wasserstoffionen vermindert:

0,6859 g Sulfat wurde zuerst, wie beim ersten Versuch auf S. 34, mit 0,3812 g = 1 Mol. Bariumchlorid, dann aber noch mit 0,2125 g = 1 Mol. Natriumacetat versetzt und die Lösung ebenfalls 1/4 Stunde lang auf etwa 100° erhitzt. 0,4360 g des ausgefällten Halogensilbers verlor durch Glühen im Chlorstrom 0,0391 g,

bestand danach also aus 37,9% AgBr und 62,1% AgCl. Es waren also nur rund 38% Chlor (gegen 52% bei Abwesenheit von Natriumacetat) in den Kern gewandert. Durch Zusatz von Natriumacetat ist also bei gleich bleibender Zahl der Chlorionen (des Chlornatriums), die Zahl der Wasserstoffionen (der gebildeten Essigsäure) bedeutend vermindert, und folglich auch die Geschwindigkeit der Atomwanderung erheblich vermindert worden.

Constanten der Reactionsgeschwindigkeit.

Aus den Procentzahlen des in methylalkoholischer Lösung umgewandelten Tribromdiazoniumchlorids (s. Seite 32) ergiebt sich eine Constante nach der Gleichung 1. Ordnung

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

wobei **a** die ursprüngliche in Grammen pro Liter ausgedrückte Menge (also die des Chlorids), **x** die nach der Zeit t (in Minuten) umgewandelte Menge (also die des entstandenen Bromids) bedeutet.

1. Versuchsreihe bei 0°.

t	x	a—x	$\log \frac{a}{a-x}$	k
60	1,728	13,46	0,05251	0,00087
180	4,290	10,90	0,14413	0,00080
300	6,620	8,57	0,24858	0,00083

2. Versuchsreihe bei 4°.

60	3,557	11,63	0,11598	0,00193

3. Versuchsreihe bei 8°.

30	3,387	11,80	0,10968	0,00365
60	4,971	10,22	0,17211	0,00287
90	6,282	8,91	0,23168	0,00257

4. Versuchsreihe bei 10°.

30	5,245	9,84	0,18417	0,00613
60	6,940	8,25	0,26511	0,00442
240	13,332	1,86	0,91205	0,00382.

Von diesen Versuchsreihen ist die erste, bei tiefster Temperatur ausgeführte, die normale und damit die wichtigste. Sie zeigt unzweideutig, dass, da der k-Wert constant bleibt, der Process also monomolekular ist. Je höher die Temperatur steigt, um so grösser wird, wie zu erwarten, auch die Geschwindigkeit; aber die Constante sinkt innerhalb der einzelnen Versuchsreihen mit der Zeit immer stärker, was jedenfalls auf den Einfluss von Nebenreactionen (Zersetzung des Salzes durch den Methylalkohol) zurückzuführen ist.

Pentabromdiazoniumsalze und deren Umlagerung.

Pentabromanilin wurde durch Bromieren von 3,5-Dibromanilin in Eisessig-Lösung sofort fast rein erhalten. Es wird am besten aus einem Gemisch von 1 Vol. Alkohol mit 2 Vol. Toluol umkrystallisirt und schmilzt bei 225° C.

Die Diazotirung ist ungemein schwierig und gelingt nur bei starkem Ueberschuss von Säuren mit sehr kleinen Portionen der Base. Festes Pentabromanilinsulfat reagirt in der Kälte auch bei Anwesenheit von Alkohol kaum mit Stickstofftrioxyd; bei gelindem Erwärmen entsteht Pentabrombenzol. Zur Diazotirung in der Kälte ist ein grosser Ueberschuss von Schwefelsäure nöthig, da sich das Salz sonst bei der Abkühlung wieder ausscheidet; dieser

Ueberschuss ist aber wieder der Ausfällung des festen Diazoniumsulfats hinderlich. Ich verfuhr folgendermassen: Pentabromanilin wurde unter Erwärmen in nur soviel conc. Schwefelsäure gelöst, dass das Salz bei späterer Abkühlung gerade noch in Lösung blieb, darauf absoluter Alkohol, und sodann bei etwa + 5° Amylnitrit hinzugefügt. Bei Verwendung kleiner Mengen Pentabromanilin wird alles diazotirt, da diese Lösung bei Zusatz von Wasser ohne Pentabromanilin abzuscheiden, klar bleibt. Doch konnte ich trotz zahlreicher Versuche das feste Diazoniumsulfat nur in sehr geringen Mengen durch Zusatz von Aether zu der alkoholischen Lösung isolieren. Wie die übrigen halogenisirten Diazoniumsalze, so zersetzt sich auch das Pentabromsalz in wässriger Lösung nur sehr langsam; um so empfindlicher ist es gegen Alkohol. So wurde zugleich als Beweis, dass die Lösung ein Diazoniumsalz enthielt, durch Erwärmen mit Alkohol Pentabrombenzol gewonnen. Letzteres sollte nach den Literatur-Angaben bei 260° schmelzen; das von mir wiederholt dargestellte Produkt wurde öfters aus Alkohol und Benzol umkrystallisirt, auch zur Entfernung etwa vorhandenen Perbromphenols mit Natronlauge gewaschen, schmolz aber stets ziemlich scharf bei 158°. Es liess sich auch unter sehr geringer Zersetzung sublimiren, behielt aber auch so denselben Schmelzpunkt bei. Wegen der grossen Differenz zwischen dem von mir gefundenen Schmelzpunkt und dem in der Litteratur angeführten wurde das Produkt analysirt. Es erwies sich danach als reines Pentabrombenzol.

Analyse:

I. 0,0552 g des Körpers lieferten nach Carius 0,1092 g Bromsilber.

II. 0,2127 g brauchten nach Glühen mit Kalk 22,50 ccm $^1/_{10}$ norm. Silbernitratlösung.

III. 0,1581 g lieferten bei der Verbrennung 0,0890 g CO_2 und 0,0092 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für C_6HBr_5
C 15,35 %	15,22
H 0,64	0,21
Br 84,18; 84,62	84,56

Ein Versuch, bei welchem Stickstofftrioxyd direct in die kochende alhoholische Lösung von Pentabromanilin eingeleitet wurde, lieferte dasselbe Pentabrombenzol vom Smp. 158°. Auffallender Weise bekommt man aber auch bei Nichtvorhandensein von Alkohol aus Pentabromdiazoniumsulfat nicht Pentabromphenol, wie man nach der bekannten Zersetzung von Diazoniumsalzen in wässriger Lösung erwarten sollte, sondern auch in diesem Falle nur Pentabrombenzol, während ein Teil des Salzes sich unter Bildung harzähnlicher Produkte zersetzt.

Pentabromdiazoniumnitrat entsteht folgendermassen: Pentabromanilin wurde unter Erhitzen in etwas mehr als der berechneten Menge 100 %iger Salpetersäure gelöst, darauf Alkohol hinzugegeben, und dann bei etwa 35° Amylnitrit hinzugefügt. Hierbei fiel das Diazoniumnitrat in Form kleiner Blätter aus; es ist fast unlöslich in Wasser und Alkohol, verpufft beim Erhitzen, und bildet mit alkalischem β-Naphtol einen orangeroten Azofarbstoff.

Reines Pentabromdiazoniumchlorid war nicht zu erhalten. Pentabromanilin wurde in aetherischer Lösung durch Salzsäuregas als salzsaures Salz gefällt; alsdann wurde Amylnitrit zugegeben und längere Zeit umgeschüttelt bis das Salz krystallinisch geworden war. Aber in jedem Fall war das Salz nicht weiss, wie alle Diazoniumchloride, sondern mehr oder minder gelb, was bereits auf eine partielle Umlagerung in ein Diazoniumbromid hindeutete. Versucht man zur Vermeidung der Umlagerung bei tieferer Temperatur, z. B. bei 0^0 zu diazotiren, so wird das Pentabrom anilinsalz kaum angegriffen.

Versuche zur Gewinnung des Diazoniumbromids lieferten stets sogleich

Pentabromdiazoniumtribromid $C_6Br_5N_2Br_3$.

Etwa 1 g Pentabromanilin wurde in Aether gelöst, Bromwasserstoffgas eingeleitet und Amylnitrit bei etwa $+15^0$ zugegeben. Hierdurch löst sich das Salz zuerst vollständig auf; nach einiger Zeit fällt das Perbromid als gelber krystallinischer Körper aus. Dasselbe wurde abfiltrirt und mit Aether gewaschen; es war in Wasser und Alkohol so gut wie unlöslich. Beim Erhitzen explodirt es gegen 170^0, aber nicht sehr heftig. Die Analyse kennzeichnete es als Perbromid.

I. Das gesammte Halogen wurde durch Glühen mit Kalk bestimmt. 0,2996 g brauchten 32,15 ccm $^1/_{10}$ norm. Silbernitratlösung.

II. 0,4340 g lieferten 12,8 ccm Stickstoff bei 14^0 und 748 mm.

Gef. Procente.	Ber. für $C_6Br_5N_3Br_3$
N 3,44	3,78
Br 86,71	86,48.

Die drei am Diazonium gebundenen Bromatome werden leicht, aber doch nicht ganz glatt abgespalten. So wurde nach dem Behandeln des Tribromids mit Silbernitrat in conc. salpetersaurer Lösung — verdünnte Säure wirkt kaum ein — unter heftiger Reaktion im Mittel 37,8 % ionisirtes Brom gefunden. Durch Zersetzung des Perbromids mit Ammoniak liess sich 31—32 % Brom statt der berechneten 32,4 % als Bromsilber nachweisen. Gleichzeitig wurde eine sehr kleine Menge Hexabrombenzol, als Hauptprodukt aber eine gegen 155° sich zersetzende Substanz gebildet, die der Analyse zufolge im wesentlichen Pentabromdiazobenzolimid $C_6Br_5N_3$ war, aber nicht ganz rein erhalten werden konnte.

Durch Kochen mit Alkohol lieferte das Perbromid als Hauptprodukt nicht Pentabrombenzol, sondern ein über 310° schmelzendes Produkt: es war zufolge der Brombestimmung Hexabrombenzol.

0,1140 g gaben 0,2325 g Bromsilber.

Gef. Procente	Ber. für C_6Br_6
Br 86,80	86,95.

Auch durch langsames Erhitzen des Perbromids wurde Hexabrombenzol gebildet.

Die Atomwanderung zwischen Chlor und Brom im Pentabromdiazoniumchlorid liess sich folgendermassen nachweisen:

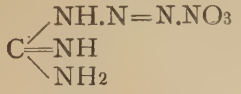
Salzsaures Pentabromanilin wurde in aetherischer Suspension diazotirt, wie schon oben beschrieben worden ist. Das so erhaltene Salz wurde dann in absolutem Alkohol suspendirt, Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, dann zwei oder drei Tage lang stehen gelassen, und endlich durch Kochen der Lösung zersetzt. Als Endprodukt bekam ich nicht Pentachlorbenzol vom Schmp. 85°, sondern einen Körper vom Schmp. 119°, welcher sich dadurch als identisch mit dem bereits von *Langer* [1]) beschriebenen Trichlordibrombenzol erwies.

[1]) Ann. 215. 119.

Ueber sogen. Diazoguanidin.

Allgemeiner Teil.

Diazoniumsalze $R-\overset{\cdot\cdot}{N}=N-X$ sind bisher ausschliesslich in der Benzolreihe bekannt; höchstens gewisse benzolähnliche Amine z. B. Amidothiazole lassen sich unter gewissen Bedingungen diazotiren, ohne dass jedoch die so entstehenden Diazoniumsalze in fester Form isoliert werden konnten. Fette Amine der verschiedensten Art widerstehen allen Diazotirungsversuchen, wie neuere Versuche von *Hantzsch* und *Schümann*[1]) wieder bestätigt haben. Um so auffallender ist die Existenz eines den Diazokörpern zugeteilten relativ beständigen Salzes der Fettreihe, des Diazoguanidinnitrats. Nach *Thiele*[2]) entsteht dieses „Diazoguanidinnitrat" aus Amidoguanidin durch salpetrige Säure nach Art eines Diazosalzes. *Thiele* erteilte ihm die Formel



[1]) Ber. XXXII. 1691.

[2]) Ann. 270. 1.

welche unter Berücksichtigung, dass die Diazosalze nicht die Gruppe —N=N—X, sondern als Diazoniumsalze die Gruppe —N—X enthalten, jetzt wohl
N

in die folgende Formel umzuändern

wäre. Allein schon die von *Thiele* angegebenen Eigenschaften dieses Salzes sind von denen aller übrigen Diazo- d. i. Diazoniumsalze verschieden.

„Diazoguanidinnitrat zeigt, wie *Thiele* selbst sagt[1]), eine bei Diazoverbindungen nicht häufige Beständigkeit. Es ist fest oder in Lösung unbegrenzt lange ohne Zersetzung haltbar, lässt sich in neutraler Lösung in kleinen Mengen auf dem Wasserbad abdampfen und ohne Zersetzung aus kochendem Alkohol umkrystallisiren. Durch Schlag oder Stoss explodirt es nicht, trotz der Anhäufung von Stickstoff in seinem Molekül und auch beim Erhitzen verpufft es nur ohne eigentliche Explosion. Die Reaktionen der aromatischen Diazoverbindungen mit Aminen und Phenolen zeigt es nicht".

Ich habe deshalb das sogenannte Diazoguanidinnitrat einer nochmaligen genaueren Untersuchung unterzogen. Deren Resultate sprechen durchaus nicht zu Gunsten einer Diazo- oder Diazonium-Formel.

Zu der für ein Diazoniumsalz auffallenden Stabilität (grosse Beständigkeit in heisser wässriger und vor allem in heisser alkoholischer Lösung) und zu dem Mangel aller typischen Reaktionen der

---

[1]) Ann. 270. 10.

Diazoniumsalze kommt noch hinzu, dass das sogen. Diazoguanidinnitrat nicht wie alle, auch stark negative, Benzoldiazoniumsalze neutral, sondern sauer reagirt, und dass es zufolge der Leitfähigkeitsbestimmungen erheblich hydrolysirt ist, was von einem Diazoniumsalz $C\begin{cases} NH.N_2.NO_3 \\ =NH \\ NH_2 \end{cases}$ in dem die Diazoniumgruppe mit dem doch stark positiven Guanidinrest verbunden wäre, kaum angenommen werden kann; während ferner aus echten Diazoniumsalzen durch Natron stark alkalische Lösungen von Diazoniumhydraten $R.N_2.OH$ erhalten werden, lässt sich hier im analogen System (1 Mol. Diazoguanidinnitrat + 1 Mol. Natron) bei 0^0 primär eine nicht basische Substanz nachweisen, die trotz aller Vorsicht niemals wieder, auch bei nachherigem Ansäuern Diazoguanidinnitrat zurückliefert, sondern sich in wässriger Lösung unter Uebergang der neutralen Reaktion in eine saure langsam in Amidotetrazol umwandelt, durch Natron aber augenblicklich in Cyanamid und Stickstoffwasserstoff zerfällt. Dieses Zwischenprodukt, welches *Thiele* vermutete, dessen Existenz er aber nicht nachweisen konnte, dürfte der Formel CN_5H_3 entsprechen; denn aus dieser Lösung kann primär ein Silbersalz von der Formel CN_5Ag_3 isolirt werden, welches entgegen der Angabe von *Thiele* nicht ein Gemisch von Cyanamidsilber CN_2Ag_2 und Stickstoffsilber N_3Ag ist, sondern sich durch seine Reaktionen als ein chemisches Individuum erweist; das von *Thiele* erwähnte Gemisch erhält man allerdings, aber nur secundär, nämlich dann, wenn man das Diazo-

guanidinnitrat mit zwei Molekülen Natron zersetzt und Silbernitrat hinzufügt.

Die aus Diazoguanidinnitrat und Natron bereiteten Lösungen verhalten sich ausserdem je nach der Zeit ihres Bestehens in sehr auffallender Weise verschieden, wie besonders aus ihrem Verhalten gegen Silbernitrat hervorgeht. Aus (1 Mol. Diazoguanidinnitrat + 1 Mol. Natron) wird durch sofortigen Zusatz von Silbernitrat ein einheitliches, intensiv gelbes Silbersalz CN_5Ag_3 gefällt; lässt man diese Lösung aber längere Zeit stehen, so entsteht weisses Amidotetrazol-Silber CN_5H_2Ag.

Hieraus geht also folgendes hervor: Das sogenannte Diazoguanidinnitrat verhält sich auch in sofern abweichend von allen echten Diazoniumsalzen, als es kein zugehöriges basisches Hydrat liefert, sondern eine anhydrische Verbindung CN_5H_3 zu bilden scheint, die in gar keiner Beziehung zu dem ursprünglichen Salz mehr steht, sondern sich in wässriger Lösung allmählich von selbst zu Amidotetrazol isomerisirt, nie aber Diazostickstoff verliert.

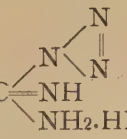
Diese Isomerisation zu Amidotetrazol braucht aber keine direkte zu sein; sie könnte auch, da durch überschüssige Alkalien sofort Cyanamid und Stickstoffwasserstoff entstehen, indirect vor sich gehen: die hypothetische Base aus Diazoguanidin, welche durch ihr gelbes Silbersalz CN_5Ag_3 characterisirt ist, könnte zuerst in Cyanamid und Stickstoffwasserstoff zerfallen; aus letzteren beiden könnte sich dann Amidotetrazol bilden. Dieser Annahme steht jedenfalls nichts entgegen; denn, wie gefunden wurde, entsteht in der That Amidotetrazol direct

aus Cyanamid und Stickstoffwasserstoff in wässriger Lösung. Jedenfalls ist damit erklärt, dass sowohl das Salz CN_5Ag_3, als auch die Lösung von (Diazoguanidinnitrat + 1 Natron) und endlich die Lösung von (Diazoguanidinnitrat + 2 Natron) beim Ansäuern immer als Endprodukt Amidotetrazol ergiebt.

Die eben erwähnte Synthese des Amidotetrazols aus Cyanamid und Stickstoffwasserstoff lässt sich folgendermassen einfach darstellen;

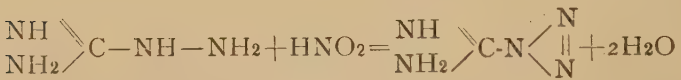
ist aber jedenfalls unerwartet und auffällig, sofern sie den Uebergang des Dreiringes in einen Fünfring darthut. Sie mahnt wieder zur Vorsicht, ausschliesslich chemische Reaktionen zur Grundlage von Constitutionsbestimmungen zu machen.

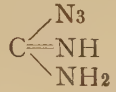
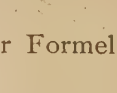
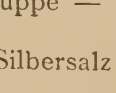
Ueber die Constitution der in Frage kommenden Verbindungen kann zur Zeit kaum noch eine Vermutung geäussert werden. Sicher scheint nur, dass die ursprüngliche *Thiele*'sche Diazo-Formel dem Verhalten des Salzes nicht Rechnung trägt, da dasselbe, vielleicht mit Ausnahme der Cyankaliumreaktion (Bildung von sog. Diazoguanidincyanid[1]) durchaus keine Analogie mit Diazoniumsalzen aufweist. Man könnte mindestens mit gleichem Rechte

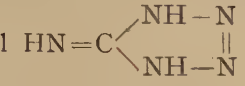
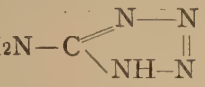
die Formel  welche von *Thiele* dem

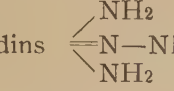
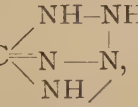
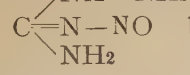
[1]) Ann. 305. 64.

hypothetischen Zwischenprodukt CN_5H_3 zugeschrieben wird, dem sogenannten Diazoguanidinnitrat selbst zuschreiben, zumal nach dieser Formel die Bildung des sogen. Diazoguanidins aus Amidoguanidin ganz analog der des Diazobenzolimids aus Phenylhydrazin erscheint:



Sicher scheint ferner zu sein, dass die aus sog. Diazoguanidinnitrat durch 1 Mol. Natron in wässriger Lösung enthaltene Substanz, welche das Silbersalz CN_5Ag_3 erzeugt, also wohl die Formel CN_5H_3 besitzt, schon unter erheblicher Atomverschiebung erzeugt sein muss, da sie niemals mehr durch Säure das ursprüngliche sogen. Diazoguanidinsalz regenerirt. Wollte man aber für diese Verbindung die von *Thiele* für sein hypothetisches Zwischenprodukt aufgestellte Formel  annehmen, die ihren Zerfall in Cyanamid und Stickstoffwasserstoff ja gut erklären würde, so ist dem wieder entgegenzuhalten, dass dann das Silbersalz der Formel  entsprechen müsste, während doch keinem einzigen Körper mit der Gruppe —  die Fähigkeit, ein derartiges Tri-Silbersalz zu bilden, zukommt.

Hiermit wurde eher die von *Thiele* auch bereits discutirte Formel  vereinbar sein, die einem Isomeren bezw. Tautomeren des Amidotetrazols zukommt, wenn man für letzteres die Formel  annimmt.

Endlich seien noch zwei bisher nicht aufgestellte Formeln hinzugefügt, die mindestens auch Berücksichtigung verdienen, obgleich sich die eine von der nach *Thiele* unwahrscheinlichen symmetrischen Formel des Amidoguanidins  ableiten würde. Wenn man in derselben je ein H-atom der drei Amidgruppen mit der salpetrigen Säure reagirend denkt, so ergiebt sich die folgende Formel , die mindestens nicht unwahrscheinlicher ist, als eine der anderen. Dasselbe gilt für die Formel  , die sich dadurch ergeben kann, dass das Amidoguanidin zuerst einen Nitroso - Körper  bilden und dann durch Wasser-Abspaltung das obige Produkt liefern könnte.

Die Entscheidung über die Constitution dieser merkwürdigen Verbindung kann nur auf Grund neuer eingehenderer Versuche getroffen werden; vorläufig dürfte wenigstens folgendes durch diese kleine

Untersuchung festgestellt sein: die sog. Diazoguanidinsalze sind wahrscheinlich keine Diazoverbindungen; die ihnen zu Grunde liegende Base lässt sich auch nicht vorübergehend in wässriger Lösung nachweisen, sondern verwandelt sich anscheinend spontan und äusserst rasch in eine neutrale Verbindung, die zufolge der Analyse ihres Silbersalzes (CN_5Ag_3) die Formel CN_5H_3 besitzen dürfte; letztere verwandelt sich wiederum, obgleich langsamer, spontan in Amidotetrazol; sie wird durch Alkalien in die Salze des Cyanamids und Stickstoffwasserstoffs gespalten; letztere beide vereinigen sich in freiem Zustande, am besten bei Gegenwart von Salpetersäure, ebenfalls zu Amidotetrazol. Diese eigentümlichen Umlagerungen lassen sich folgendermassen darstellen:

CN_5H_3,HNO_3
(sogen. Diazoguanidinnitrat)
$+$ 1 Mol. NaOH
$\downarrow$
CN_5H_3

spontan $\swarrow$ $\searrow$ $+NaOH$

$$H_2N-C\begin{cases} NH-N \\ \quad\quad \| \\ N-N \end{cases} \longleftarrow CN_2H_2 + N_3H$$

Es scheinen also nicht weniger als drei Isomere von der Formel CN_5H_3 zu existiren; erstens eine basische Verbindung, die den sogen. Diazoguanidinsalzen zu Grunde liegt; zweitens eine neutral reagirende Verbindung, die ein Silbersalz CN_5Ag_3 erzeugt, und drittens eine saure Verbindung, das bekannte Amidotetrazol.

Spezieller Teil.

Von den sogenannten Diazoguanidinsalzen ist bisher von Thiele nur das Nitrat vom Zersetzungspunkt 129° beschrieben worden. Auch mir gelang die Darstellung des reinen Chlorids nicht, trotzdem gerade letzteres durch Umsetzung mit der berechneten Menge Silberoxyd sich zur Herstellung einer reinen wässrigen Lösung der „Diazoniumbase" besonders geeignet hätte; dagegen erhält man durch Zusatz von conc. Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung des Nitrats, das sog. Diazoguanidinsulfat CN_5H_3, H_2SO_4 in Form farbloser Blättchen, die sich im Wasser leicht und mit stark saurer Reaktion lösen.

Analyse:

0,1493 g gaben 0,1919 g Bariumsulfat

ber. für CN_5H_3,H_2SO_4	52,80 % SO_4
gefunden	52,95 % SO_4.

Da das ebenfalls saure Sulfat keine Vorzüge vor dem Nitrat bot, wurde letzteres zu den Versuchen verwandt. Das sehr beständige Nitrat liess sich

auf keine Weise, z. B. weder durch öfteres Umkrystallisieren aus alkoholischer Lösung, noch durch Fällen mit Aether von neutraler Reaktion erhalten, sondern reagirte stets deutlich sauer auf Lackmus. Damit stimmte auch die Leitfähigkeit bei 25^0.

Leitfähigkeit von sogen. Diazoguanidinnitrat bei 25^0.

v	μ	Diff. Δ
32	96,67	
64	101,40	4,73
128	105,60	4,25
256	109,02	3,37
512	111,72	2,70
1024	114,55	2,83

Wie man sieht ist das Salz erheblich hydrolysirt, es besitzt die Differenz $\Delta_{1024-32}$ von rund 18 Einheiten. Dazu ist freilich zu bemerken, dass diese Werte nicht genau, sondern etwas zu gross sind. Denn die Leitfähigkeit nahm ziemlich rasch zu: sie war von $v_{1024} = 114{,}5$ nach 20 Minuten auf 118,5, nach 17 Stunden sogar auf ca. 160 gestiegen, ein Zeichen, dass sich das Salz in wässriger Lösung langsam (vielleicht unter Freiwerden von Salpetersäure) zersetzt.

Versetzt man 1 Mol. sogen. Diazoguanidinnitrat mit genau 1 Mol. Natron, und fügt selbst bei 0^0 und augenblicklich wieder Salpetersäure zu, so wird niemals wieder das ursprüngliche Nitrat gewonnen; es ist also in dieser wässrigen Lösung nicht mehr die dem sogen. Diazoguanidinnitrat zugehörige Base enthalten. Beim Abdampfen krystallisirt vielmehr das

isomere Amidotetrazolnitrat aus. Dasselbe schmilzt erst bei 174—175° unter Zersetzung und wurde dadurch identificirt, dass es auch beim Lösen von freiem Amidotetrazol in der berechneten Menge Salpetersäure entstand und aus Alkohol umkrystallisirt, sich bei 174° zersetzte.

Freies Amidotetrazol vom Schmp. 203° entsteht auch aus der Lösung (1 Mol. Diazoguanidinnitrat + 1 Mol. Natron) beim Eindunsten oder Abdampfen, aber immer allmählich, d. i. nur als secundäres Produkt aus einem primär vorhandenen, leichter löslichen Körper; denn derartige wässrige Lösungen scheiden selbst bei sehr starker Concentration nie sofort das in Wasser schwer lösliche Amidotetrazol direct ab, was eintreten müsste, wenn es a priori vorhanden wäre. Es muss also in dieser Lösung eine leichtlösliche Substanz vorhanden sein, die sich langsam auch in saurer Lösung in schwerlösliches Amidotetrazol umwandelt. Dass dieselbe der Formel CN_5H_3 entspricht, also ein Isomeres sowohl der hypothetischen Base des sogen. Diazoguanidins als auch des Amidotetrazols darstellt, wird wahrscheinlich durch die Isolirbarkeit der chemisch einheitlichen.

Silberverbindung CN_5Ag_3.

Wird die Lösung mit Silbernitrat versetzt, so schwankt die Farbe und auch die Zusammensetzung der erhaltenen Silberfällung je nach der Temperatur und der Zeit, welche von dem Zusatz von 1 Mol. Natron zu 1 Mol. Diazoguanidinsalzlösung bis zum Zusatz des Silbernitrats verstreicht. Wird aber die Fällung bei 0° und so rasch als möglich erzeugt, so ist sie intensiver gelb und enthielt 77,3 %

Silber, kam also der Zusammensetzung von CN_5Ag_3 mit 80,57 % Ag nahe.

Nach längerem Stehen der ursprünglichen Lösung war die Fällung aber nur noch gelbstichig und enthielt nur noch 57,4 % Silber, war also fast reines Amidotetrazolsilber, welches 56,25 % Ag enthält; bei Zimmertemperatur wurde sofort ein rein weisses Silbersalz erhalten.

Die reine Silberverbindung CN_5Ag_3 wird wie schon *Thiele* fand, am besten durch ein von überschüssigem Ammoniak freies ammoniakalisches Silbernitrat gefällt; nur behauptet *Thiele*, wie schon erwähnt, dass diese Fällung ein Gemisch von Stickstoffsilber und Cyanamidsilber sei, da sie durch Behandlung mit Ammoniak oder verdünnter Salpetersäure in Stickstoffwasserstoff und Cyanamid gespalten wird. Ich habe jedoch diese Fällung CN_5Ag_3 aus (1 Mol. sogen. Diazoguanidinnitrat + 1 Mol. Natron) mit einer Fällung aus einer wässrigen Lösung von (1 Mol. Stickstoffwasserstoff + 1 Mol. Cyanamid), also mit dem unzweifelhaften Gemisch (CN_2Ag_2 + N_3Ag) verglichen und beide wesentlich verschieden gefunden. Erstens explodirte die Verbindung CN_5Ag_3 unter Feuererscheinung beim Übergiessen mit conc. Salzsäure, während das Gemisch ganz glatt gespalten wurde. Zweitens wurde beim vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure zu der Silberverbindung bei 0° direct Amidotetrazol gebildet, während das Gemisch natürlich zuerst in seine Componenten gespalten wurde. Drittens verhalten sich beide Substanzen wesentlich verschieden gegen Schwefelwasserstoff.

Das Gemisch ($CN_2Ag_2 + N_3Ag$) wurde in Wasser suspendirt und Schwefelwasserstoff durchgeleitet, bis alles Silbersalz in Sulfid umgesetzt war. Das Silbersulfid wurde abfiltrirt, der Überschuss von Schwefelwasserstoff durch Einleiten von Luft entfernt und die Lösung eingedampft. Hierbei entwich Stickstoffwasserstoff und es blieb Dicyandiamid vom Schmp. 206° zurück, und zwar beinahe in berechneter Menge. Das Gemisch war also glatt in seine Componenten gespalten worden, nur hatte sich das Cyanamid zu Dicyandiamid (Cyanguanidin) polymerisiert.

Die Verbindung CN_5Ag_3 wurde in derselben Weise mit Schwefelwasserstoff behandelt. In diesem Fall entwich jedoch weder beim Durchleiten von Luft noch beim Eindampfen Stickstoffwasserstoff; auch blieb als Rückstand nicht Dicyandiamid zurück, sondern Harnstoff, oder in einem zweiten Versuch, nach Zusatz von Salpetersäure, Harnstoffnitrat vom Schmp. 140°, aus dem in bekannter Weise Harnstoff vom Schmp. 132° gewonnen wurde. Die Verbindung CN_5Ag_3 verhält sich also noch in so fern als ein Guanidinderivat als sie — im Gegensatz zu dem Gemisch ($CN_2Ag_2 + N_3Ag$) — den dem Guanidin nahestehenden Harnstoff erzeugt. Hierbei sei erwähnt, dass *Thiele* aus dem sogen. Diazoguanidinnitrat durch Schwefelwasserstoff Guanidin zurückerhielt.

Die Lösung von (1 Mol. Diazoguanidinnitrat + 2 Mol. Natron) verhielt sich in jeder Weise nach *Thiele*'s Angabe; das sogen. Diazoguanidinnitrat oder wohl richtiger die aus ihm zuerst entstehende Verbindung CN_5H_3 (der das gelbe Silbersalz CN_5Ag_3

zugehört) wird also durch Natron und zwar selbst bei 0^0 momentan in Cyanamid und Stickstoffwasserstoff gespalten. Das aus dieser Lösung erhaltene Silbersalz verhielt sich z. B. auch genau wie das Gemisch ($CN_2Ag_2 + N_3Ag$). Versetzt man diese Lösung von Cyanamid und Stickstoffwasserstoff wieder mit Salpetersäure, so wird auch hier nie das ursprüngliche sogen. Diazoguanidinnitrat, sondern langsam Amidotetrazol gebildet. Nach zweitägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde aus der sauren Lösung durch Silbernitrat, weisses Amidotetrazolsilber gefällt.

Analyse:

0,0905 g des Salzes gaben 0,0680 g Chlorsilber

ber. für Amidotetrazolsilber 56,25 % Ag

gefunden 56,57 % Ag.

Diese Bildung des Amidotetrazols aus dem System (1 Mol. Diazoguanidinnitrat + 2 Mol. Natron), welche *Thiele* in seiner Abhandlung nicht erwähnt hat, liess es möglich erscheinen, dass auch in dieser Lösung von 1 Mol. Diazoguanidinnitrat und 2 Mol. Natron ursprünglich noch eine einheitliche Verbindung enthalten sei, die sich erst, wenngleich äusserst leicht in Stickstoffwasserstoff und Cyanamid spalte.

Doch liegt zu dieser Annahme deshalb keine Veranlassung vor, weil sich auch Amidotetrazol direct aus Cyanamid und Stickstoffwasserstoff bildet. Man braucht nur die beiden Componenten in concentrirter wässriger Lösung zusammen zu mischen, oder besser in Gegenwart von etwas Salpetersäure einige Zeit stehen zu lassen; beim Eindunsten bekommt man alsdann das im Sinne der Gleichung

$$CN_2H_2 + N_3H = CN_5H_3$$

synthetisch erzeugte Amidotetrazol bezw. sein Nitrat.

Anhangsweise wurden auch noch einige Versuche mit dem von *Thiele*[1]) durch „Diazotirung“ in essigsaurer Lösung aus zwei Molekülen des hypothetischen Diazoguanidinhydrats durch Austritt von einem Molekul Wasser erhaltenen Körper angestellt, um zu entscheiden, ob dieses Anhydrid den von *Bamberger* erhaltenen Diazooxyden analog sei. Aber auch hier fehlt diese Analogie — der viel beständigere *Thiele*'sche Körper lässt sich ebenfalls nicht durch Säure in sogen. Diazoguanidinsalze zurückwandeln, sondern bleibt fast unangegriffen zurück, giebt aber mit conc. Schwefelsäure die Nitroso-Reaktion und wird von Natronlauge und Gasentwicklung gelöst —kurz er ist ebenfalls von ganz anderer Constitution. Nebenbei sei bemerkt, dass zwei getrennt dargestellte Präparate bei der Analyse unter einander gut stimmende Zahlen ergaben;

Analyse:

	(a)	(b)	Thiele
C	13,43	13,18	12,72
H	4,57	4,72	4,31
N	70,80	70,63	74,22

die aber gegenüber den *Thiele*'schen Zahlen fast 4% weniger Stickstoff enthielten; doch ist auf diese Analysenzahlen kein Gewicht zu legen, zumal die Substanz wegen ihrer Unlöslichkeit in allen indifferenten Flüssigkeiten kaum gereinigt werden kann.

[1]) Ann. 270. 48.

Lebenslauf.

Ich, John Seabury Smythe, Sohn des Fabrikbesitzers John Marner Smythe und der Lucy Bell Smythe, geb. Seabury, bin am 15. März 1877 in Belfast geboren. Der Confession nach bin ich protestantisch. Meine Vorbildung erhielt ich in Liverpool College, Liverpool.

Im Herbst 1893 bezog ich ich, nach Bestehen eines Stipendium-Examens („Liverpool Cety Conncil Scholarship") die Victoria-Universität, woselbst ich im Juni 1897 das Diplom als „Bachelor of Science" erlangte. Im Wintersemester 1897 liess ich mich an der Universität Würzburg immatrikulieren und arbeitete hier unter Herrn Professor Hantzsch bis Ende des Sommer-Semesters 1899.

Während meiner Studienzeit in Würzburg besuchte ich die Vorlesungen, bezw. die Praktika der Herren Professoren Dr. A. Hantzsch, Dr. W. C. Röntgen, Dr. L. Medicus und Dr. J. Tafel. Allen meinen verehrten Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.